

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Caius Miller

**SiV ja NE8 lisandid teemantmaterjalides
toatemperatuursete optiliste termosensoritena**

Bakalaureusetöö (12EAP)

Juhendajad: TÜFI MSc Laurits Puust

TÜFI vanemteadur PhD Ilmo Sildos

TÜFI vanemteadur PhD Valter Kiisk

2018

SiV ja NE8 lisandid teemantmaterjalides toatemperatuursete optiliste termosensoritena

Käesolevas töös kavandati ja realiseeriti seade mikroobjektide luminesentskarakteriseerimiseks. Ehitatud seadme korrektsus tõestati ning selle abil uuriti rea dopeeritud teemantmaterjalide fotoluminesentsspektreid, et selgitada nende sobivust optiliseks termomeetriaks. Katsete põhjal järeldati, et nikkel-lämmastik (NE8) tsentreid sisaldavad kõrge rõhu, kõrge temperatuuri (HPHT) meetodil tehtud teemandid sobivad eelmainitud rakendusteks. Töö originaalosana uuriti räni-vakants (SiV) tsentreid sisaldavate mikrokristallide 738 nm peal asuva joone fotoluminesentsi temperatuurisõltuvust, millest järeldati materjali sobivus optiliseks termomeetriaks.

Märksõnad: teemant, luminesentspektroskoopia, nikkel-lämmastik tsenter (NE8), räni-vakants tsenter (SiV), optiline termomeetria.

CERCS kood: P260, Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia meetodil.

SiV and NE8 defects in diamond materials for optical thermometry

In this work a device for the luminescence characterisation of microobjects was planned and realised. The device was proved to be suitable for this task and so was used to study the photoluminescence spectrums of a range of diamond materials in order to discern their suitability for optical thermometry. From the experiments it was concluded that the the high pressure, high temperature (HPHT) diamonds containing nickel-nitrogen (NE8) centers are fit for aforementioned applications. As for the novel part of this work, the temperature dependence of the 738nm photoluminescence line of silicon-vacancy (SiV) center containing microcrystals were studied and it was concluded that this material is also fit for optical thermometry.

Keywords: diamond, luminescence spectroscopy, nickel-nitrogen defect (NE8), silicon-vacancy defect (SiV), optical thermometry.

CERCS code: P260, Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, supraconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy.

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Sissejuhatav valikuline ülevaade	7
1.1 Spektroskoopia	7
1.1.1 Neeldumine ja luminescents	7
1.1.2 Lisandtsentri luminestsentsi spekter	7
1.1.3 Luminestsentsi eluiga	9
1.1.4 Raman hajumine	9
1.1.5 Homogeenne ja mittehomoogeenne laienemine	10
1.2 Teemant	10
1.2.1 Süsinik, teemant	10
1.2.2 Defektid kristallilises teemantis	11
1.3 NE8 ja SiV tsentrid	11
1.3.1 NE8 tsenter	11
1.3.2 SiV tsenter	12
1.3.3 Ergastav lainepikkus	12
1.3.4 Lõõmutamine	13
1.3.5 Kiirguse eluiga	14
2. Metoodika, konstrueeritud aparatuur ja katseobjektid	16
2.1 Metoodika	16
2.2 Aparatuur	17
2.2.1 Optilised elemendid	18
2.4 Uurimisobjektid	19
3. Eksperimentaalosa	20
3.1 Objekti asetamine objektihooldjasse	20

3.2 Koha valimine objektile.....	20
3.3 Katsed temperatuuriga.....	20
3.4 Parandamine ja interpreteerimine.....	20
4. Mõõtmistulemused ja analüüs.....	21
4.1 NE8 tsentrit sisaldavad materjalid.....	21
4.2 SiV tsentrit sisaldavad objektid.....	24
Kokkuvõte.....	28
Edasised uuringud.....	29
Summary.....	30
Tänuavaldused.....	31
Viited.....	32
Lisad.....	35
Lisa 1.....	35
Lisa 2.....	38
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	39

Sissejuhatus

Dielektrikute seas on teemant tuntud oma mehaanilise tugevuse ja laia optilise läbilaskvusriba poolest. Just optilisel ergastusel on teemandi kiirgusspektrites täheldatud rida intensiivseid kitsaid spektrijooni, mis vastavad teatud tüüpi optilistele kiirgustsentritele [1]. On leitud, et joonte intensiivsused sõltuvad tugevasti ümbritseva keskkonna temperatuurist ning see pakub võimaluse kasutada teemante optiliste temperatuuri sensoritena isegi toatemperatuuril [2-6]. Kitsad ja intensiivsed jooned pakuvad võimaluse kasutada teemantpulbreid bioloogiliste objektide struktuuride ilmutamiseks, kus on vajalik, et kiirgusspekter oleks bioloogiliste kudede läbipaistvuspiirkonnas, st. lähiinfrapunases piirkonnas [7]. Parimate omadustega optilisteks tsentriteks on räni vakants (SiV) ja nikkel-lämmastik (NE8) defektid, mis kiirgavad vastavalt lainepikkustel ≈ 738 nm ja ≈ 793 nm [8-10]. NE8 defekte sisaldavat teemanti on võimalik kasvatada keemilise sadestamisega aurufaasist (CVD), kus nikkel (Ni) kantakse kasvatusalusele nikli ja teemantpulbri segu ultraheli töötlusega [11] või kõrge rõhu ja kõrge temperatuuri (HPHT) meetodil, kus Ni sisaldub kõrgrõhukesta sees Fe-Ni-C lahus-katalüsaatori sulamina [1] [11]. Samuti on NE8 defekti täheldatud naturaalses teemantis, kuid ainult väikestes kogustes [12]. SiV tsentreid on fabritseeritud HPHT, CVD meetodil ning ionidega pommitamisel [6] [13].

Tartu Ülikooli füüsika instituudi laserspektroskoopia laboris on eelnevalt uuritud HPHT meetodil valmistatud teemandi fotoluminestsentsi spektreid, kus leiti tugev korrelatsioon NE8 794 nm joone asukoha ja temperatuuri vahel [5]. Karaktersete spektrijoonte joonte puhul sõltuvad joone intensiivsus, positsioon ja laius temperatuurist – neid kõiki saab kasutada temperatuuri määramiseks. On tehtud huvitav katse teemandi nanokristallitide immobilisatsiooniks grafeeni pinnale [14]. Käesolevas töös uuritakse joone asukoha sõltuvust temperatuurist, katsetatakse, millistel erinevatel meetoditel valmistatud teemantidel esinevad NE8 ja SiV kõige tugevamad kiirgusjooned ning mõõdetakse SiV tsentreid sisaldava teemantpulbri SiV joone asukoha sõltuvust temperatuurist. Antud katsetest saab järeldada, millised teemandid sobivad optilisteks temperatuurisensoriteks. Selleks, et teemanti uurida sai konstrueeritud eraldi konfokaalse mikroskoobi baasil aparaat, kus saab uurida teemanti fotoluminestsentsi ja määrata ka kiirguse eluiga. Töö kaugemaks eesmärgiks on nanoteemanteid kasutades määrata biorakke ümbritsevate keskkondade temperatuure, saada rakkudest kujutisi ja haigeid rakke hävitada.

Autori panus bakalaureusetöö valmimisse oli kõigi spektroskoopiliste uuringute läbiviimine, mõõtmistulemuste analüüs kirjanduse abil ning abistamine mõõtmisteks vajaliku aparaaadi konstrueerimisel.

1. Sissejuhatav valikuline ülevaade

1.1 Spektroskoopia

Spektroskoopia on füüsikaharu, mis käsitleb kiirguse vastastikmõju ainega [15]. Materjali saab kiiritada paljude erinevate osakestega nagu elektronid, neutronid või kiirgustega nagu infrapuna, nähtav valgus, UV, röntgen jne. Antud töö puhul on uuritavaks kiirguseks elektromagnetkiirgus lainepikkusega 400-900 nm (inimsilmale on nähtavaks lainepikkuste vahemikuks 380-760 nm). Elektromagnetlaineid kasutatakse objekti ergastamiseks ning registreeritakse signaal, mis objektist kiirgub peale aineosakeste ning kiirguse interaktsiooni. Üldjuhul on registreeritav signaal ning ergastamiseks kasutatud kiirgus erinevad. Registreeritav signaal on esitatav spektri kujul, mis tähendab, et me uurime valgust osadeks jaotatuna, enamasti lainepikkuste järgi. Mõõdetud spektris on info kandjaks footonid, mis tekkisid valguse ja aine interaktsiooni tulemusel.

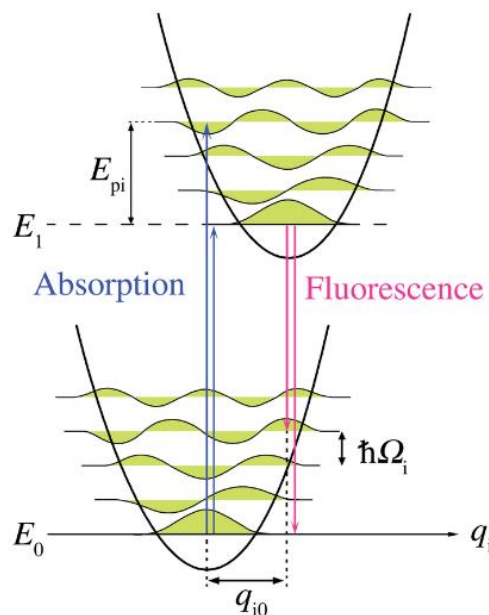
1.1.1 Neeldumine ja luminesents

Neeldumine on ainesse sisenenud valguse intensiivsuse kahanemine läbitud teepikkusega [15]. Neeldumisel on palju põhjuseid, kuid luminesentsi tekkimist määravad elektronide ja neelava osakese võnkumiste ehk foononite ergastumine. Ergastumine tähendab, et osa ainesse sisenenud valgusest läheb neeldumise kaudu elektronide ning foononite energiatasemete tõstmiseks. Energia miinimumi printsiibi tõttu ei taha ergastunud foononid ning elektronid jääda ergastunud seisundisse ning relakseeruvad. Relakseerumisel kiirgub välja footon või toimub kiirguseta relakseerumine, mille puhul energia antakse üle võrevõnkumistele ehk sisuliselt see muundub soojuseks. Footoni kiirgumine foononite ja elektronide relakseerumisel on luminesents ning tulenevalt elektronide ja foononite kindlatest energiatasemetest võivad luminesentsi spektris esineda kitsad karakterised piigid.

1.1.2 Lisandtsentri luminesentsi spekter

Kromofoorid on valgust neelavad ja kiirgavad osakesed, milleks selles töös on lisandtsentrid. Lisandtsentrite piigid esinevad nullfoononribana ning foonon külgribana. [16] Ainult elektroni relakseerumisel eralduvat energiat nimetatakse nullfoononribaks, elektroni relakseerumine koos foononitega tekitab foonon külgriba. Joonisel 1 on kujutatud, kuidas tekivad neeldumine (absorption) ning luminesents (fluorescence) energiatasemete vahel liikudes. Joonisel on näha, et elektroni energiatasemete E_0 ja E_1 vahe on suur, selles vahemikus elektron olla ei saa – seda vahemikku nimetatakse keelutsooniks. Elektroni energiatasemed on piiratud ning seeläbi ka

relakseerumisel tekkivate footonite energiad on piiratud - sellest jäeldub, et nullfoononriba on kitsas piik. Foonon külgriba on lai, kuna foononid (joonisel kujutatud lainetena, kuna neid kirjeldatakse lainefunktsiooniga) on lähedaste energiatasemetega ning neid võib kiirgumise protsessis osaleda erinev arv. Foonon külgriba asub luminesentsi puhul lainepikkuste punasemas alas, kuna kiirgumine toimub foonontasemele ja sealt edasi toimub kiirgumiseta kustumine madalaimale energiatasemele ehk osa energiat läheb soojuseks mitte footonile. Nullfoononriba järgi saab hästi kromofoori määrata, kuna see on kitsas, aga foonon külgriba on liiga lai ja praktikas ainult segab nullfoononriba mõõtmist. Eesmärgiks on uurida lisandtsentreid, millel on võimalikult intensiivne nullfoononriba ja nõrk foonon külgriba.



Joonis 1. Energia diagramm elektroni energiatasemetest. Välja on toodud nii kolme foononiga kui ka foononiteta energiatasemete vahel liikumine. [15]

Nullfoononriba ning foonon külgriba intensiivsuste suhet iseloomustatakse Debye-Walleri faktoriga. Temperatuuri kasvamisega see faktor väheneb ehk mida kõrgem on temperatuur seda vähem intensiivne on nullfoononriba võrreldes foonon külgribaga ja *vice versa*. Kui kõrgel temperatuuril nullfoononriba veel nähtav on oleneb Debye temperatuurist, mis teemandi puhul on 2000K. See on kõrge Debye temperatuur, mis tähendab, et võrevõnkumistel ning seeläbi ka

foononitel on suured energiad ning on vähemtõenäoline, et toimub koos foononitega kiirgumine. Samuti on teemandi foononite energiad piisavalt suured ning õige energiaga, et üksikutel või paaris foononitel on tõenäoline iseseisvalt soojuseks muunduda. Kõrge Debye temperatuur tuleneb teemandi jäigast struktuurist ning on põhjuseks, miks teemantil on palju toatemperatuuril nähtavaid piike võrreldes teiste materjalidega. See on ka põhjuseks, miks antud töös just teemandi spektreid uuritakse.

1.1.3 Luminestsentsi eluiga

Luminestsentsi eluiga näitab kui kiirelt ergastunud elektronid ning foononid relakseeruvad. Fluorofoori ehk kiirelt kustuva luminestsentsiga osakese tüüpiline eluiga on 10 ns [15]. See tähendab, et peale 10 ns möödumist on alles e korda vähem ergastatud fluorofoore. Eluiga on oluline luminestsentsmaterjali rakendamise kohalt, kuna esineb rakendusi, kus on vaja lühikest eluiga ning rakendusi, kus on eelistatum pikk eluiga. Sellejaoks, et rakendada teemanti bioobjektide kujutamiseks on hea, kui kromofoori eluiga on lühike, et saaks võimalikult palju infot võimalikult lühikese aja jooksul. Laserkiirega kujutise saamiseks tuleb punkt punkti kaupa skaneerida ning ühe punkti juurest teise punkti juurde liikudes peab eelmine punkt olema kustunud, et see ei segaks uut mõõtmist. Kui kustumine on pikk läheb ka mõõtmine pikaks, kuna vahepeal peab ootama.

1.1.4 Raman hajumine

Maailmas võib täheldada mitut sorti valguse hajumist nagu näiteks Rayleigh hajumine, mille tõttu taevas on päeval sinine ning loojangul punane või Mie hajumine, mille tõttu on pilved valged. Selles töös esineb kolmandat sorti hajumist, milleks on Raman hajumine. Valguse suunamisel objektile tekib erinevatest hajumistest põhiliselt Rayleigh hajumine, mis on elastne hajumine ehk osakeste energia ei muutu, muutub ainult suund. Raman hajumine tekib Rayleigh hajumisest kõrgematel ja madalamatel lainepikkustel, kuna see on mitteelastne hajumine ehk osa footoni energiast antakse ära. Energia antakse võrevõnkumistele või võetakse juurde võrevõnkumistelt: kui materjal ergastatakse energiaga ja kiirgub välja vähem energiat sisaldav footon, kuna osa energiast läks võrele, on tegemist Stokes'i joonega, kui ergastatakse juba ergastunud osake, siis kiirgub välja suurema energiaga footon, kuna osa energiat võetakse võrelt, ning tegemist on anti-Stokes'i joonega. Stokes'i ning anti-Stokes'i jooned on paarikaupa. Hajumise tõenäosus on väike: enamasti 10^6 korda nõrgem Rayleigh hajumisest [15] ning see sõltub materjalist ja ergastavast

lainepikkusest. Selles töös ilmnevad spektrites teemanti Ramanjooned, millest on näha vaid Stokes'i jooned, kuna vaadatakse ergastavast lainepikkusest punasema ala poole. On teada, et teemanti Raman-aktiivne sagedus on 1332 cm^{-1} . Kasutati 532 nm ning 726 nm lasereid, seega teemanti Stokesi Ramanjooned peaksid olema spektrites vastavalt 572,5 nm ning 803,7 nm.

1.1.5 Homogeenne ja mittehomogeenne laienemine

Luminesents tekib kindlate üleminekutena energiatasemete vahel, aga fotoluminesentsi spektrites on ka teoreetiliselt kitsad jooned laiemad kui peaks. Piikide laienemist põhjustavad Heisenbergi määramatuse printsiip ning kristallvõre mittehomogeensus. Homogeenne laienemine tuleneb Heisenbergi määramatuse printsiibist: footon tekib elektroni relakseerudes ühelt energiatasemelt teisele, kuid antud energiatasemetel on määramatus, mille tõttu on kiirguvad footonid erinevate energiatega. Mittehomogeenne laienemine tuleneb kristallvõre mittehomogeensusest: paratamatult on igal kiirgustsentril erinev lähiümbrus, mis mõjutab energiatasemeid ning seeläbi ka kiirguvate footonite energiasid. Mõlemad laienemised mõjutavad nii nullfoononriba kui ka foonon külgriba ning nende laienemiste tõttu piikide täpsus väheneb.

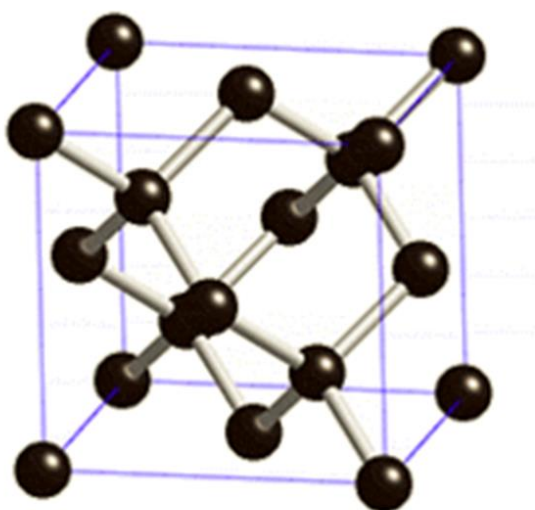
1.2 Teemant

1.2.1 Süsinik, teemant

Süsinik on VI element perioodilisuse tabelis ning selle tuntuimad allotroobid on grafiit, amorfne süsinik ja teemant. Allotroobid on sama koostisega, aga erineva struktuuriga ained. Energia madalaimal tasemel on süsinikul 1s ja 2s orbitaalid täis ning 2p orbitaalil on kaks paardumata elektroni – see on sp² hübridisatsioon, mille näiteks sobib grafiit. Süsinik saab ühe oma elektroni viia 2s orbitaalilt 2p orbitaalile, millega tekib võimalus luua neli võrdset sidet. Süsinikule on energeetiliselt soodne, kui kõik sidemed on võrdsed ehk kõik neli sidet on 25% s orbitaali side ning 75% p orbitaali side - see on sp³ hübridisatsioon ning sellist materjali nimetatakse teemantiks. Teemanti struktuuris on süsiniku sidemed paigutatud tetraedriliselt erinevalt grafiidist, kus süsinik moodustab tasapinnalised struktuurid. Teemant esineb looduses suhteliselt harva, kuna sp² hübridisatsioonist sp³ hübridisatsiooni minemiseks on vaja ületada kõrge energiabarjäär. Nii looduses kui ka sünteetiliste teemantide puhul tehakse seda rakendades süsinikule kõrget temperatuuri ja rõhku. See-eest teemanti tagasimuundumisel grafiidiks on samuti kõrge energiabarjäär, mis on hea omadus, kuna selle tõttu on teemant metastabiilne faas: mitte minimaalse energiaga, aga stabiilne.

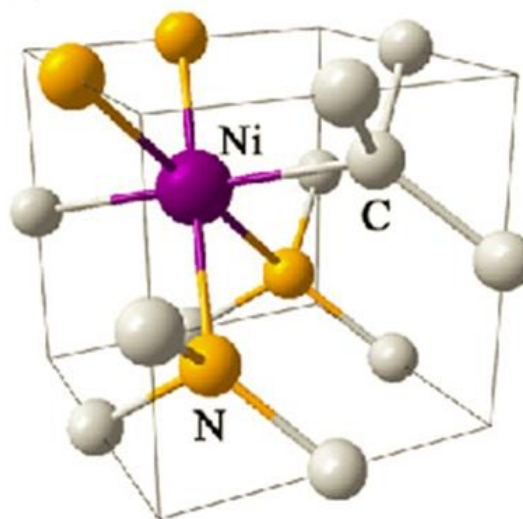
1.2.2 Defektid kristallilises teemantis

Teemandi struktuur võib olla kristalliline või teemandisarnane, kus sp^2 sidemed vahelduvad korrapäraselt sp^3 sidemetega. Kristalliline struktuur on kindel ja perioodiline ning seda kirjeldab ühikrakk, mis määrab aatomite asukohad struktuuris. Joonisel 2 on kujutatud teemandi ühikrakk. Perfektne kristallstruktuur moodustub, kui ühikrakk kordub ruumis teise ühikraku kõrval lõpmata arv kordi igas dimensioonis. Reaalses maailmas ei ole ükski kristallvõre täiuslik, vaid esinevad defektid ehk irregulaarsused korduvas struktuuris. Teemandi struktuuris esinevad defektid sõltuvad teemandi kasvamise tingimustest, dopeerimisest, kiiritamisest ning lõõmutamisest.



Joonis 2. Teemandi ühikrakk.

[17]



Joonis 3. NE8 defekt teemandi struktuuris.

[18]

1.3 NE8 ja SiV tsentrid

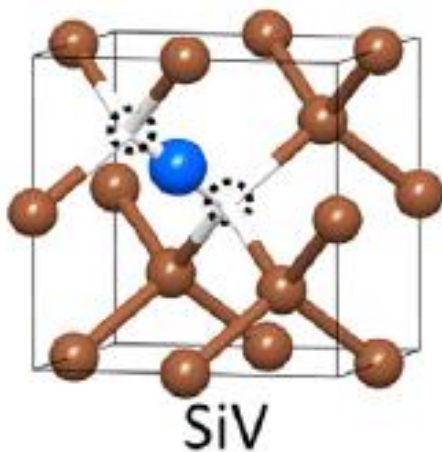
1.3.1 NE8 tsenter

Joonisel 3 on mudel NE8 defektist teemandi kristallstruktuuris. Ühes tasandis on neli kõrvuti süsiniku aatomit asendatud lämmastiku aatomitega ning nende lämmastiku aatomite keskel asub üks nikli aatom [9]. See tsenter kiirgab oma nullfoononriba lainepikkusel $\approx 794,5$ nm. Joone laius toatemperatuuril on kuni 1,2 nm ja Debye-Walleri faktor *circa* 0.7 [12]. Toodud parameetrid sobivad hästi käesoleva töö eesmärkide täitmiseks. Üldiselt NE8 defekti naturaalses teemantis ei leidu: lämmastik on teemantis kõige levinum võõraatom, aga Ni kontsentratsioon on olematu, Ni

peab teemantisse lisama sünteesimise käigus. Samuti mõjutab NE8 defekti leidumist asjaolu, et tegemist on suhteliselt suure defektiga.

1.3.2 SiV tsenter

Joonisel 4 on toodud SiV tsentri mudel teemandi kristallstruktuuris. SiV tsenter on defekt teemandi struktuuris, kus kaks kõrvuti asetsevat süsiniku aatomit on puudu ehk on kaks kõrvuti vakantsi ning nende vakantside keskel on üks räni aatom. SiV tsenter kiirgab lainepikkusel ≈ 738 nm. Joone laius toatemperatuuril on kuni 0,7 nm ja Debye-Walleri faktor *circa* 0,8 [13]. Toodud parameetrid sobivad samuti hästi käesoleva töö eesmärkide täitmiseks. SiV defekti üldiselt ei leidu naturaalses teemantis: vakantsid on teemantis levinud, kuid Si aatomitega tuleb teemanti dopeerida.

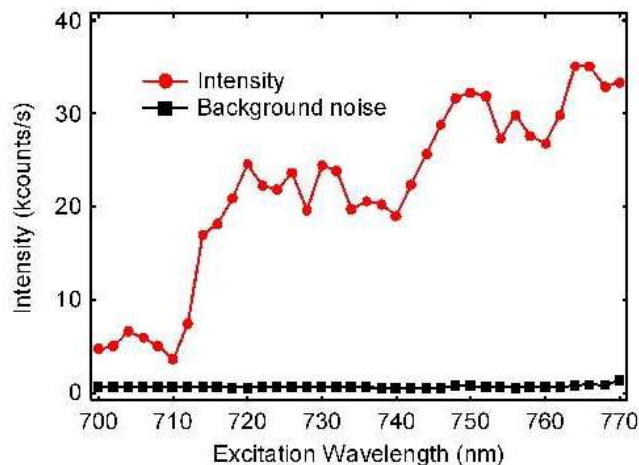


Joonis 4. SiV tsenter teemandi kristallstruktuuris. [19]

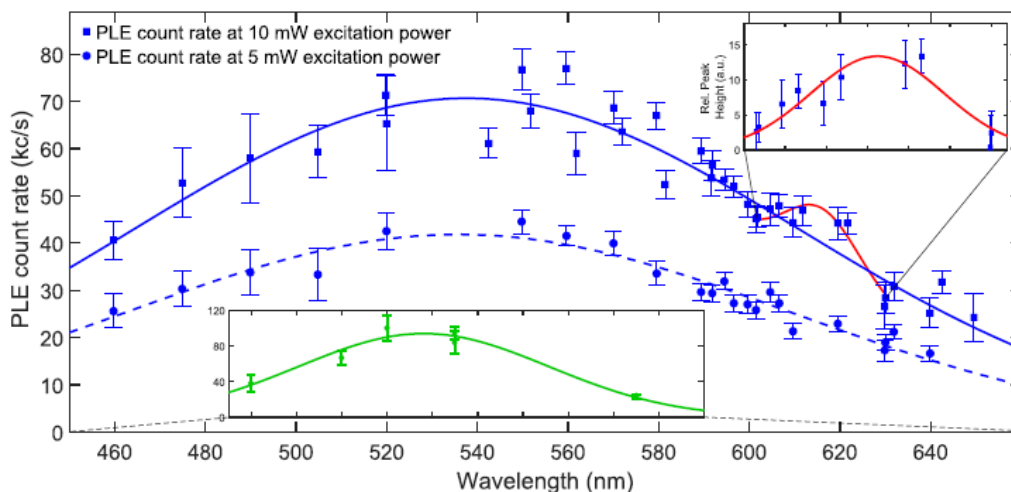
1.3.3 Ergastav lainepikkus

Ergastavast lainepikkusest oleneb kui tõenäoliselt footon neelatakse kromofoori poolt. Seeläbi ka NE8 ja SiV tsentrite luminesentsentsi intensiivsused sõltuvad ergastavast lainepikkusest. Joonisel 5 on toodud NE8 tsentri ning joonisel 6 SiV tsentri kiirguse intensiivsuse sõltuvus ergastavast lainepikkusest. SiV puhul on intensiivsus mõõdetud erinevatel laseri võimsustel ning katsepunktidele on sobitatud Gaussi kõver, mille maksimum on 536 nm juures. Mõlemal graafikul on tegemist kaudse ergastusega ehk ei ergastata tsentrit otse samasse elektronseisundisse, kust lähtub 796 nm kiirgus NE8 tsentri puhul või 738 nm kiirgus SiV tsentri puhul. Selle asemel toimub

suurema energiaga footoni neeldumine, millel on enne luminestseerumist vaja läbida vahesamm, kus ta annab energiat ära. Antud graafikute põhjal on töös kasutatud 532 ja 726 nm laserid heade lainepikkustega NE8 ning SiV tsentrite luminestsentsi ergastamiseks.



Joonis 5. NE8 tsentri kiirguse intensiivsuse sõltuvus ergastavast lainepikkusest. [20]

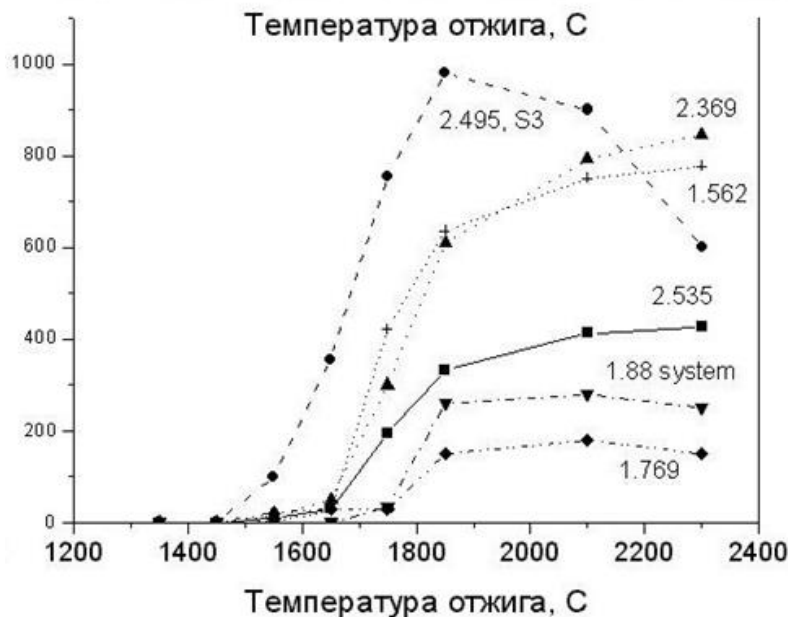


Joonis 6. SiV tsentri kiirguse intensiivsuse sõltuvus ergastavast lainepikkusest. [21]

1.3.4 Lõõmutamine

Joonisel 7 on kujutatud erinevate teemandi kiirgustsentritele vastavate joonte intensiivsuste sõltuvus teemandi lõõmutamise temperatuurist. Lõõmutamine on pikaajaline kuumutamine kõrgel

temperatuuril. Selles töös uuritava niklit sisaldava NE8 tsentri joon on 1,562 eV ehk 793,8 nm. Joonisel on näha, et alla 1600 °C lõõmutamisel on NE8 tsentri kiirgusjoon väga nõrk, kuid tõuseb järsult lõõmutamisel üle 1650 °C.

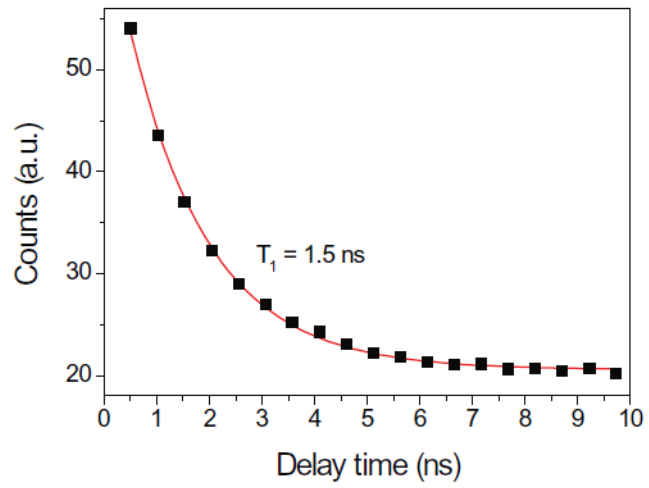


Joonis 7. Teemandi erinevate tsentrite kiirguste intensiivsuste sõltuvus lõõmutamise temperatuurist. Niklit sisaldava NE8 tsentri joon on 1.562eV ehk 793,8 nm.

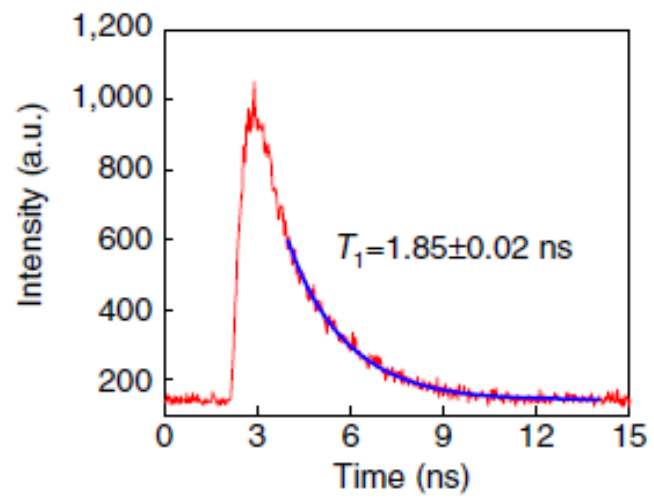
[Privaatne kommunikatsioon professor Yelisseyevilt]

1.3.5 Kiirguse eluiga

NE8 ja SiV tsentrite kiirguse eluead on varasemalt mõõdetud. Joonisel 8 on NE8 tsentri kiirguse kustumine ajas pärast impulssergastust - kiirguse elueaks on mõõdetud 1,5 ns. Joonisel 9 on SiV tsentri kiirguse kustumine ajas pärast impulssergastust - kiirguse elueaks on mõõdetud 1,85 ns. Mõlemad on suhteliselt lühikesed kiirguse eluead, mis on head antud töö eesmärkide täitmiseks.



Joonis 8. NE8 tsentri kiirguse eluiga. [22]



Joonis 9. SiV tsentri kiirguse eluiga. [23]

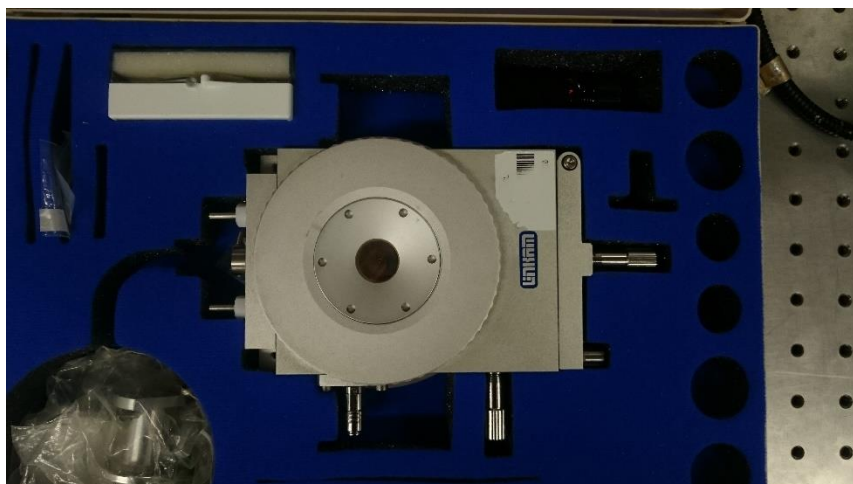
2. Metoodika, konstrueeritud aparatuur ja katseobjektid

2.1 Metoodika



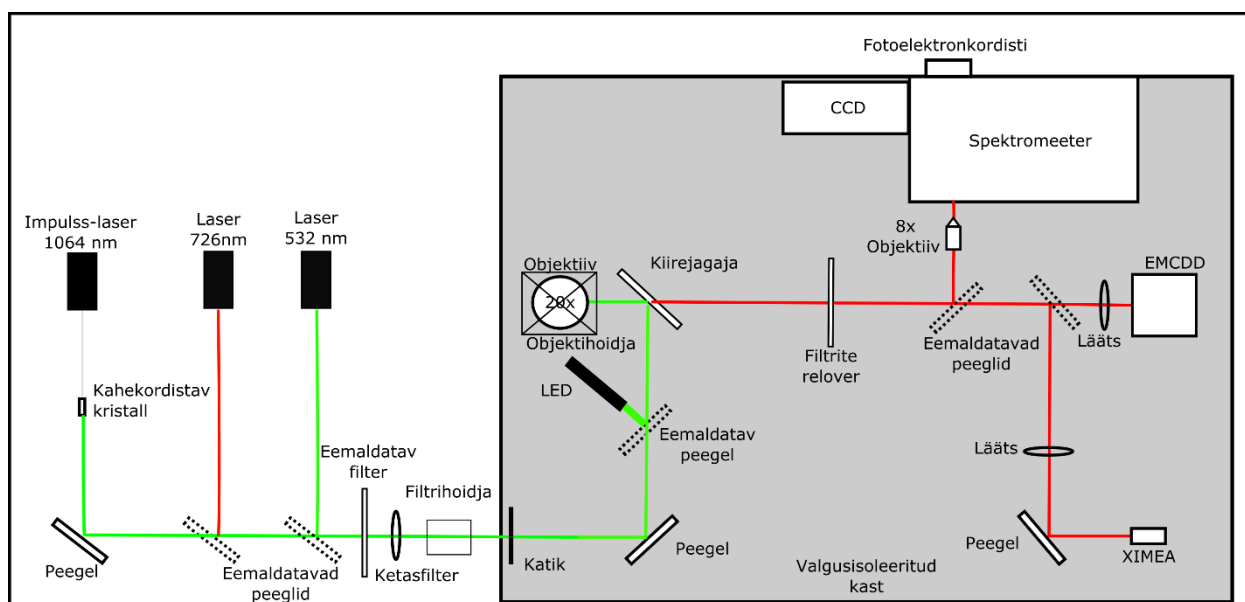
Joonis 10. TÜ Füüsika Instituudi Laserspektroskoopia labori Renishaw inVia mikro-spektromeeter.

Töö eesmärkide saavutamiseks oli vaja mõõta erinevate teemandite spektrid ning neid interpreteerida. Mõõtmiseks kasutati kahte mõõteseadet, millest üks oli Renishaw inVia mikro-spektromeeter, millest on pilt joonisel 10, millega temperatuuri katseid tehes kasutati Linkam firma optilist mõõterakku 20THMS350V, millest on pilt joonisel 11. Teine seade oli meie konstrueeritud aparatuur optilise signaali mõõtmiseks väikestelt ≈ 2 mm suurustelt objektidelt, mis koostati töö käigus ning mille skeem on toodud joonisel 12. Mõõtmisel fokusseeriti laserkiir objektile, kogutud signaal suunati spektromeetrisse ning spektromeetrist detektorisse. Interpreteerimisel võrreldi varasemates artiklites mõõdetud spektreid selles töös mõõdetud spektritega, nendelt otsiti samadel lainepikkustel asuvaid teemandi jooni. Luminestsentsi spektrid mõõdeti kõigil objektidel ning sellele lisaks sai koostöös Moskva Üldfüüsika Instituudiga tehtud katse, kus ühe lõõmutatud objekti spekter mõõdeti, objekti lõõmutati veel kord kõrgemal temperatuuril, mõõdeti uuesti objekti spekter ja kahte spektrit võrreldi omavahel. Eesmärgiks oli saada parendatud omadustega objekt. Samuti ühe teise katseobjekti puhul tehti katse, kus spektreid mõõdeti varieerides objekti temperatuuri ning mõõdetud spektrite peal vaadati ühe joone asukoha sõltuvust temperatuurist.



Joonis 11. Linkam firma optiline mõõterakk spektrite temperatuurisõltuvuste mõõtmisteks.

2.2 Aparatuur



Joonis 12. Konstrueeritud aparatuuri skeem

Meie poolt konstrueeritud seadmega on ühendatud kolm laserit, mida kasutati objektide luminesentsi ergastamiseks. Laserid suunatakse mööda optilist telge hästipimendatud mõõtmisseadmesse, mis on ümbritsetud valgust ekraniseeriva kastiga, et ümbritseva keskkonna

valgus katseid ei segaks. Kastist väljaspool on filtrid valguse nõrgendamiseks ning puhastamiseks. Kasti sees asetseb kiirejagaja, mis peegeldab laseri kiire mikroskoopi, aga laseb luminesentsil levida spektromeetrisse. Laseri kiire fokuseerib objekti pinnale inverteeritud mikroskoop, mille kohal asub objektioidja. Objekt neelab laseri valgust ning kiirgab luminesentsi, mis läbib mikroskoobi vastassuunas. Peale kiirejagajat läbib luminesentsi filtri ning seejärel suunatakse, kas spektromeetrise või ühte kujutist andvasse kaamerasse. Spektromeetrisse suundumisel läbib valgus objektiivi, mis fokuseerib valguse spektromeetri pilule, mille järel suunatakse valgus, kas CCD kaamerasse või fotoelektronkordistisse. Kui spektromeetrisse valgust ei suunata, saab valgus minna kas XIMEA või EMCDD kaamerasse, enne mida on läätsed, mis fokuseerivad signaali. LED valguse ja XIMEA kaamera kombinatsiooni kasutatakse objekti pinna kujutamiseks.

2.2.1 Optilised elemendid

Kiirejagajaid FF757-Di01-45deg ja Di02-R532 kasutatakse selleks, et suunata laseri valgus objektile ning luminesentsi spektromeetrisse (vt. Joonis 12). Kiirejagajal on kindel lainepikkus, millest suuremaid lainepikkusi see laseb läbi ning väiksemaid peegeldab. FF757-Di01-45deg peegeldab 757 nm väiksemaid lainepikkusi ning laseb läbi suuremaid lainepikkusi. Di02-R532 kiirejagaja puhul on see muutus lainepikkusel 532nm.

Ergastuses kasutatavad filtrid on paigutatud enne objekti. Need on 3RD720-760 ja klaasfilter C3C-21 sini-roheline. Eelnevalt mainitud riba pääs filtrid lasevad läbi kindlat lainepikkuste vahemikku ning muud valgust blokeerivad, neid kasutatakse selleks, et objekti ergastaks ainult laseri valgus. Filter 3RD720-760 laseb läbi ainult lainepikkusi 720-760 nm. Klaasfilter C3C-21 sini-roheline laseb läbi lainepikkusi 330-630 nm.

Neutraalne filter, ketasfilter NDC-25C-4M, võimaldab reguleerida ergastava laseri intensiivsust, kuna selle läbilaskvust on võimalik muuta seda keerates.

Kasutatavad emissioon filtrid on paigutatud peale objekti. FELH0750 ja BLP01-532R-25 on kõrgpääs filtrid ehk nende läbilaskvus muutub kindlast lainepikkusest, aga erinevalt kiirejagajast nad blokeerivad, mitte ei peegelda seda valgust, mis neid läbida ei saa. Neid kasutatakse objektilt hajuva ja peegelduva laserkiirguse eemaldamiseks. Filter FELH0750 blokeerib 750 nm ning sellest väiksemad lainepikkused. Filter BLP01-532R-25 blokeerib 532 nm ning sellest väiksemad lainepikkused.

532 nm laseri puhul kasutatakse Di02-R532, C3C-21 sini-roheline, BLP01-532R-25 elemente.

726 nm laseri puhul kasutatakse FF757-Di01-45deg, 3RD720-760, FELH0750 elemente.

Objektiiv on lääts või läätsede süsteem. Mikroskoobis on kasutusel 20 x suurendusega kaugobjektiiv (vajalik meie objektiivihoidja puhul ning võimaldab vaadelda ebaühtlasema pinnaga objekte) ning spektromeetrisse fookusseerib 8 kordse suurendusega objektiiv.

2.4 Uurimisobjektid

IaAB – IaAB tüüpi naturaalne teemant. Lihvitud. IaAB tüüpi teemant on naturaalne teemant, milles on palju lämmastikku ning need lämmastiku aatomid paiknevad paarides või suurte klastritena.

HPHT1 – tehtud kõrge rõhu, kõrge temperatuuri ehk HPHT meetodil. Kasvatatud 1700 °C juures, lõõmutatud 2000 °C juures, kiiritatud neutronitega ning uuesti lõõmutatud 900 °C juures.

HPHT2 – tehtud kõrge rõhu, kõrge temperatuuri meetodil. Kasvatatud 1350 - 1400 °C juures, elektronidega kiiritatud ning lõõmutatud 900 °C juures.

HPHT3a – tehtud kõrge rõhu, kõrge temperatuuri meetodil. Kasvatatud 1250 °C ning lõõmutatud 1650 °C.

HPHT3b – HPHT3a lisaks lõõmutatud 1680°C juures 10 min.

CVD-teemant – tehtud keemilise sadestamisega aurufaasist ehk CVD meetodil, madala lämmastikusisaldusega teemant.

Mikroteemant_n1104– tehtud kõrge rõhu, kõrge temperatuuri meetodil kasutades orgaanilis-anorgaanilist prekursorit. Tulemina saadud SiV sisaldavaid mikrokristalliite, mille keskmine suurus on umbes 1 mikron. Tehtud Moskva Üldfüüsika Instituudis.

Objektid IaAB ning CVD-teemant on pindalalt suured (≈ 3 mm) teemandid. Need sai kinnitada hoidjasse nii nagu nad on. HPHT1, HPHT2, HPHT3a ja HPHT3b on suuruselt väikesed (≈ 1 mm) teemandid. Need paigutati eelnevalt indiumi vutlarisse. Indium andis objektile pindala, et seda saaks kinnitada objektiivihoidjasse. Samuti on Indium kergelt vormitav ning juhib soojust hästi. Juhtivus on tähtis, kuna signaali tugevus oleneb temperatuurist ning laser kuumutab objekti.

3. Eksperimentaalosa

3.1 Objekti asetamine objektihooldjasse

Objektihooldjasse paigutatakse objekt kahe metallplaadi vahele, millel mõlemal on auk keskel sees. Objektid CVD-teemant ning IaAB asetatakse niimoodi, et kogu auk on kaetud teemantiga. HPHT objektid asetati nii, et teemant on augu keskel ning samuti peab nende puhul valima objektile siledama poole, et lasertäppi saaks hästi fookuseerida. Mõõtes mikroteemant_n1104 spektrit pandi teemantpuru klaasplaadile ning klaasplaat objektihooldjasse, kuna tegemist on inverteeritud mikroskoobiga fookuseeriti objektile läbi klaasplaadi. Objekti mikroteemant_n1104 mõõtmisel Renishaw inVia mikro-spektromeetriga pandi teemantpuru klaasplaadile ning fookuseeriti laserivalgus teemantpuru peale.

3.2 Koha valimine objektile

Meie konstrueeritud seadmes saab objekti pinnalt kujutise ja selle järgi saab kontrollida, kas ning kuhu pinnale laser on fookuseeritud ehk sai valida kohta, kust signaali mõõdetakse. Renishaw inVia mikro-spektromeetrit kasutades on objekti pinna vaatamiseks optiline mikroskoop. Objektidel sai valitud võimalikult sile ning nähtavate defektideta pind.

3.3 Katsed temperatuuriga

Objektiga mikroteemant_n1104 tehti katse, kus muudeti objekti temperatuuri. Enne temperatuuri muutmist võeti toatemperatuuril objekti spekter ning interpreteerimisel järeldati, et spektril on SiV defekti joon. Seejärel viidi objekt temperatuurile $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ning liikudes $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sammuga mindi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ juurde välja nii, et iga $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ tagant sai spekter uuesti mõõdetud. Peale $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mindi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sammuga $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ juurde ning samuti mõõdeti iga sammu järel spekter.

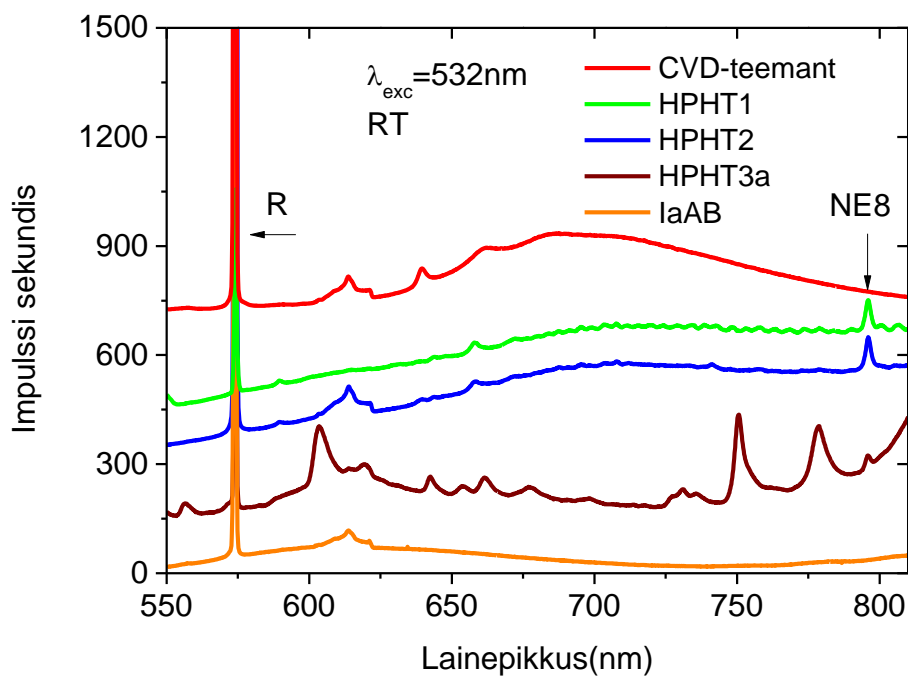
3.4 Parandamine ja interpreteerimine

Mõõdetud spektrite parandamiseks seadme tundlikkusele kasutati Ocean Optics LS-1-CAL kalibratsioonilampi. Interpreteerimisel otsiti, kas jooned, mis esinevad käesoleva töö spektrites, on mõõdetud ja/või interpreteeritud varasemates teadustöodes. Temperatuurikatsetes leiti matemaatiline valem, mis kirjeldaks lisandi joone asukoha muutust sõltuvalt temperatuurist.

4. Mõõtmistulemused ja analüüs

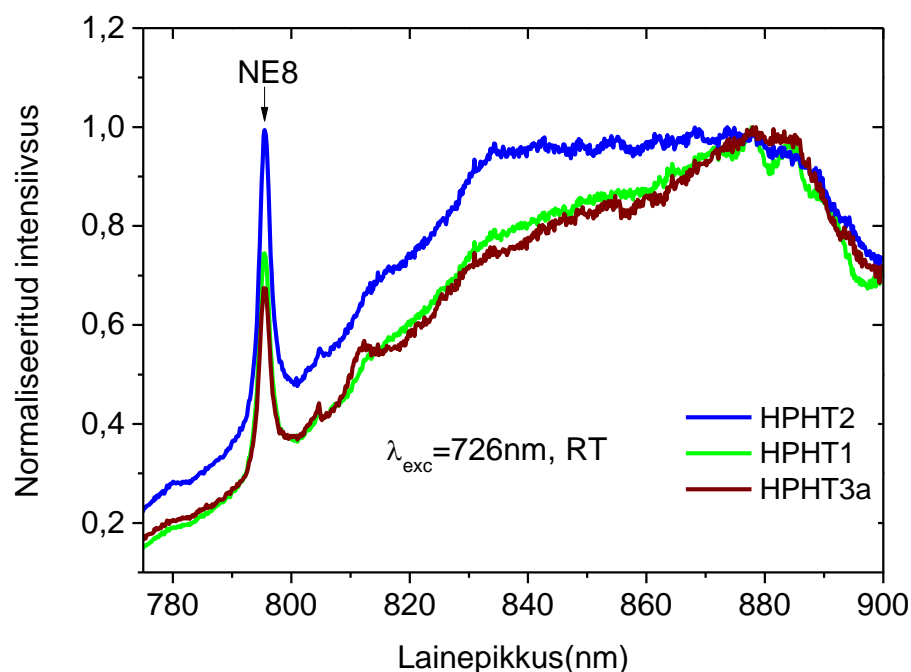
4.1 NE8 tsentrit sisaldavad materjalid

Joonisel 13 on toodud objektide CVD-teemant, HPHT1, HPHT2, HPHT3a ning IaAB luminesentsi spektrid toatemperatuuril. Objektid on ergastatud 532 nm laseriga. Lainepikkusel 574,2 nm on teemandi Raman hajumise joon, mis on tähistatud R-ga ning mis ühtib teoreetiliselt arvutatud Raman joone asukohaga. Joonisel tähistatud NE8 joon asub lainepikkusel 796 nm, see vastab nikkel-lämmastik tsentri foononvaba joone lainepikkusele. Kõigil objektidel on Raman hajumise joon oluliselt intensiivsem NE8 defektide luminesentsist. Osutub, et kõigis HPHT meetodil tehtud objektides esineb NE8 luminesentsi joon. Kõigil HPHT objektidel on NE8 joon nõrk, kuid eriti objektil HPHT3a, mis selle spektri põhjal ei sobi optiliseks termomeetriaks, HPHT1 ja HPHT2 ei ole intensiivsed, kuid eristuvad selgelt ülejäänud spektrist ning nende kasutamist optilises termomeetrias võib kaaluda.



Joonis 13. Teemantobjektide CVD-teemant, HPHT1, HPHT2, HPHT3a ja IaAB luminesents toatemperatuuril. Ergastatud 532 nm laseriga. Spektrid on selguse huvides vertikaalselt nihutatud.

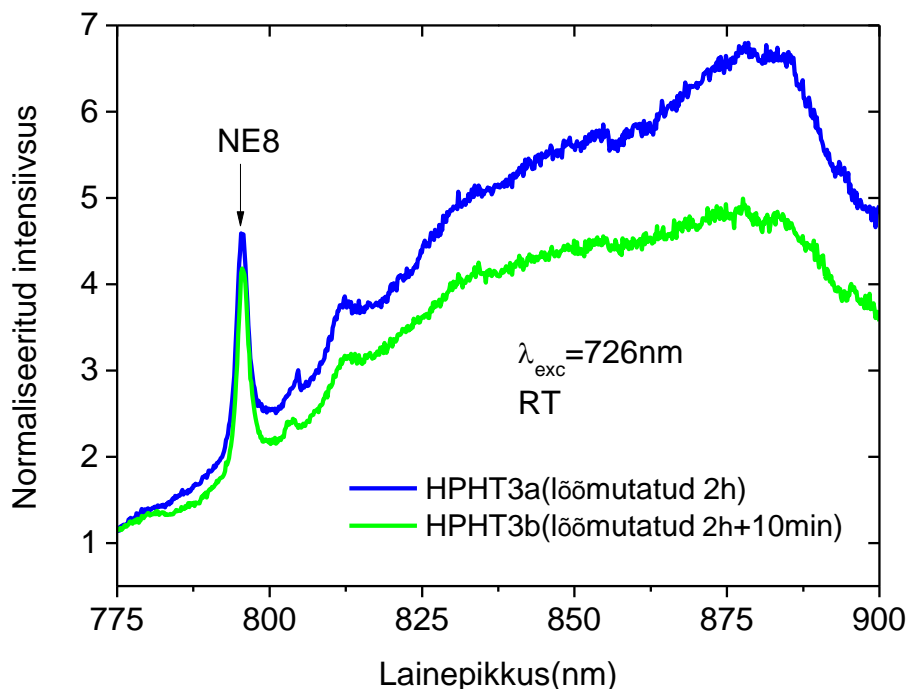
Joonisel 14 on kujutatud teemantobjektide HPHT1, HPHT2 ja HPHT3a luminesentsi spektrid toatemperatuuril. Objektid on ergastatud 726 nm laserjoonega. Joonisel tähistatud NE8 joon, lainepikkusel 795,5 nm, vastab nikkel-lämmastik kiirgustsentri foononvaba joone lainepikkusele. NE8 joone kõrval, suuremate lainepikkuste poole, on nikli tsentri kiirguse foonon külgriba. Kõige intensiivsem on NE8 joon objekti HPHT2 spektris, seejärel HPHT1 ja HPHT3a. HPHT2 spektri puhul on NE8 joon intensiivsem foonon külgribast. 726 nm laseriga ergastamisel oli NE8 tsentri kiirgus intensiivsem, kui 532 nm laseriga ergastades. Kõigil antud joonisel esitatud spektritel on ülejäänud spektrist hästi eristuv nullfoononriba ning need kõik sobivad optiliseks termomeetriaks.



Joonis 14. Teemantobjektide HPHT1, HPHT2 ja HPHT3a luminesents toatemperatuuril. Ergastatud 726 nm laseriga.

Normaliseeritud maksimumi järgi.

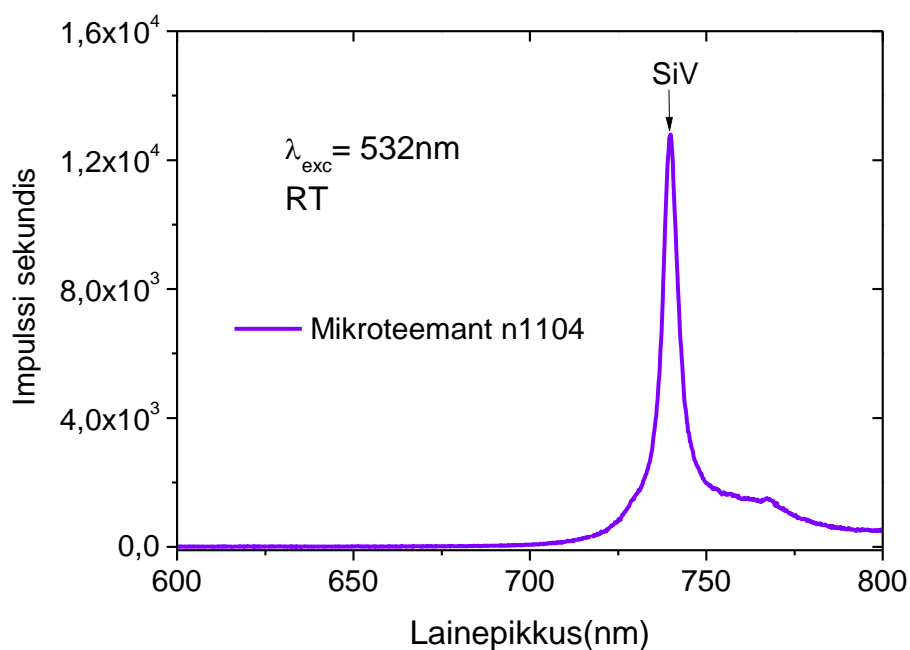
Joonisel 15 on toodud objektide HPHT3a ning HPHT3b luminesentsi spektrid. Objekte ergastati 726 nm laseriga. Joonisel on märgitud 795,5 nm peal asuv NE8 joon, mis seoti nikkel-lämmastik tsentri foononvaba joonega. Tegemist on ühe ja sama objektiga: objekti luminesentsi spekter mõõdeti, objekti lõõmutati ning spekter mõõdeti uuesti. Varasemalt sai välja toodud NE8 joone kiirguse intensiivsuse sõltuvus lõõmutamise temperatuurist, mille järgi peaks suurema temperatuuri juures lõõmutatud HPHT3b objektil olema tugevam NE8 foononvaba joone kiirguse intensiivsus. Tehtud katses on NE8 jooned peaaegu sama intensiivsusega, kuna nende lõõmutuste temperatuuride erinevus ei olnud märkimisväärne ning lõõmutamise aeg jäi lühikeseks. Siiski on näha erinevust: uuesti lõõmutatud objektil HPHT3b on madalam foonon külgriba, millest tulenevalt on ka Debye-Walleri faktor suurem ning HPHT3b on lõppeesmärgi, st. intensiivse foononvaba joone, suhtes parem.



Joonis 15. Objektide HPHT3a ning HPHT3b luminesentsi spektrid toatemperatuuril. Ergastatud 726 nm laseriga. Normaliseeritud alugspunkti järgi, et saaks hästi võrrelda.

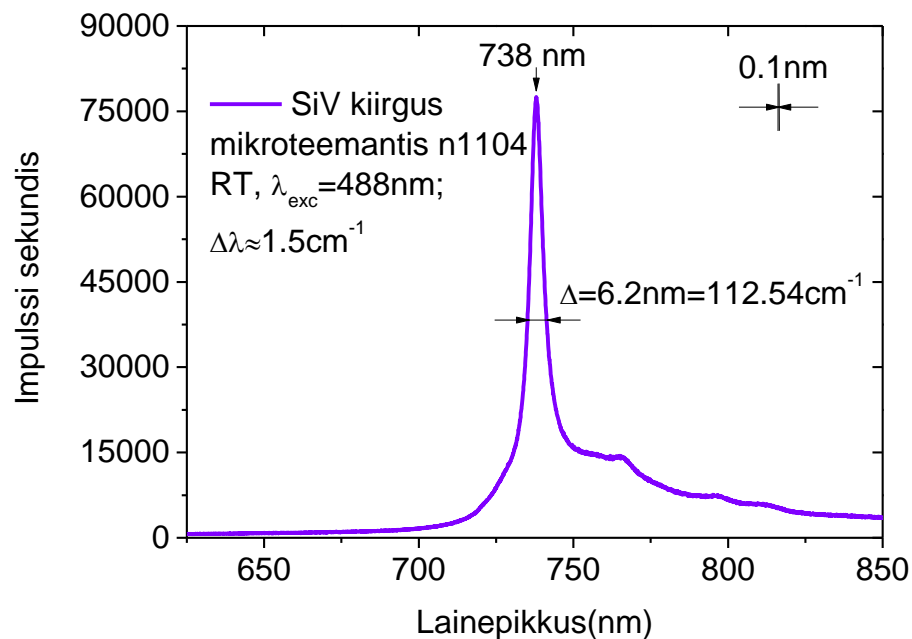
4.2 SiV tsentrit sisaldavad objektid

Joonisel 16 on kujutatud objekti mikroteemant_n1104 luminesentsi spekter toatemperatuuril. Objekt on ergastatud 532 nm laseriga, kasutatud on meie poolt konstrueeritud mikroluminesentsi detekteerimise seadet. Kiirgusspektris märgitud SiV joone lainepikkus ühtib räni-vakants tsentri foononvaba joone lainepikkusega 738 nm. Meie konstrueeritud seadmel mõõdetud SiV ja NE8 tsentreid sisaldavate materjalide spektrid ühtisid hästi kirjanduses leituga, mis ütleb, et antud seade on korrektne ning sobib mikroobjektide luminesentskarakteriseerimiseks.



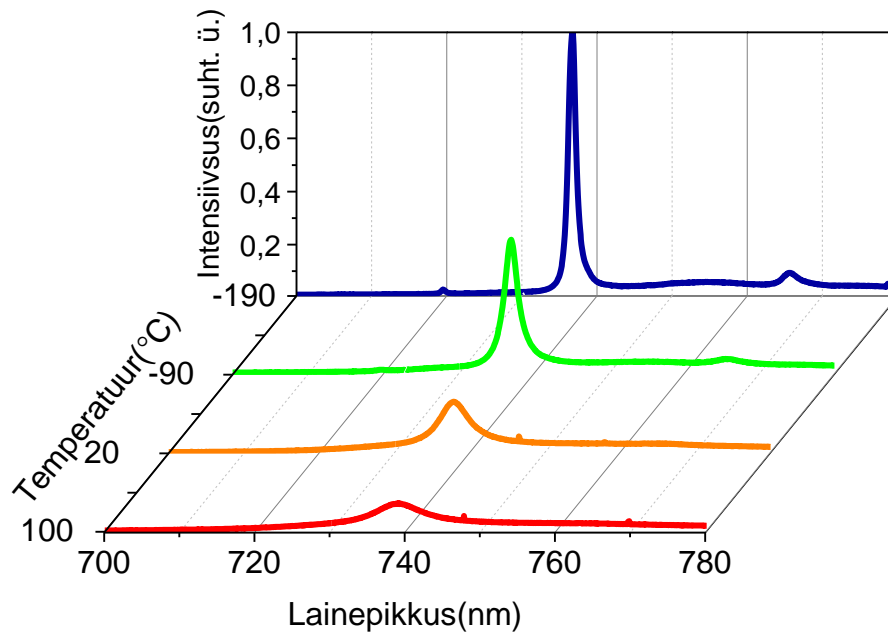
Joonis 16. Objekti mikroteemant_n1104 luminesentsi spekter toatemperatuuril. Ergastatud 532 nm laseriga.

Joonisel 17 on toodud objekti mikroteemant_n1104 luminesentsi spekter toatemperatuuril, mis on ergastatud 488 nm laseriga. Antud spekter mõõdeti kasutades Renishaw inVia mikro-spektromeetrit. Kiirgusspektris märgitud 738nm joone lainepikkus ühtib räni-vakants tsentri foononvaba joone lainepikkusega. Joone poollaius on 6,2 nm ehk $112,54 \text{ cm}^{-1}$, kasutatud spektromeetri lahutusvõime on 0,1 nm ehk $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Kõrvutades kahte viimati toodud joonist on näha, et nende tulemused ühtisid. See samuti ütleb, et meie konstrueeritud seade on korrektne ning sobib mikroobjektide luminesentskarakteriseerimiseks.



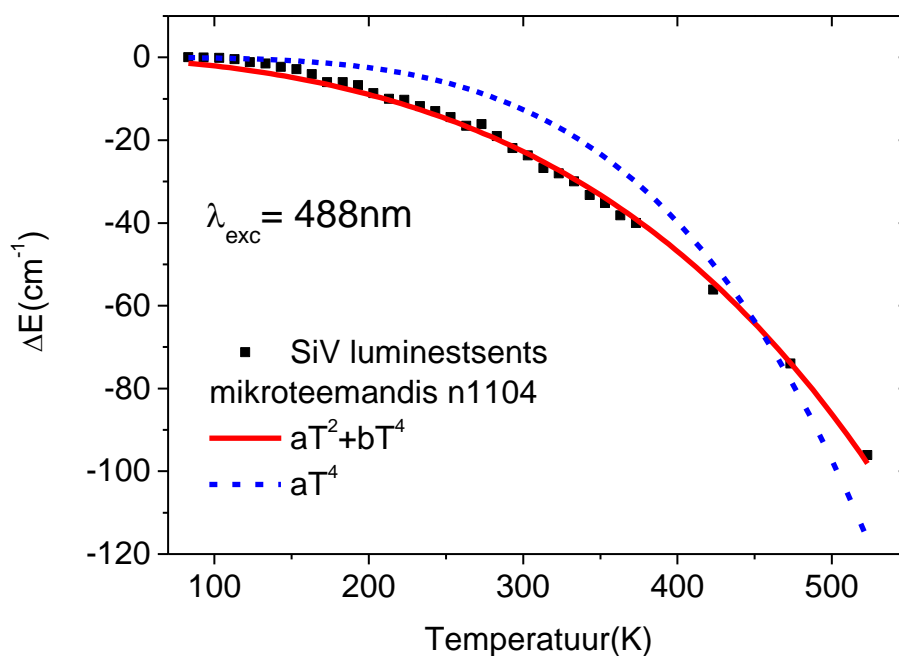
Joonis 17. Objekti mikroteemant_n1104 luminesentsi spekter toatemperatuuril. Ergastatud 488 nm laseriga. Mõõdetud Renishaw inVia mikro-spektromeetriga,

Joonisel 18 on kujutatud mikroteemant_n1104 spektri muutumine sõltuvalt temperatuurist. Objekt on ergastatud 488 nm laseriga. Jooniselt on näha sõltuvust temperatuurist: mida kõrgem on temperatuur seda nõrgem on SiV tsentri nullfoononriba kiirguse intensiivsus. Madalatel temperatuuridel on näha lainepikkusel 765,6 nm väikest joont, mis suurematel temperatuuridel kaob. Seda joont on varem nähtud kahes töös ning selle põhjuseks on teemandi võre võnkumine defekti ümbruses. [24] [25]



Joonis 18. Mikroteemant_n1104 SiV joone muutumine sõltuvalt temperatuurist. Ergastatud 488 nm laseriga.

Joonisel 19 on toodud objekti mikroteemant_n1104 SiV joone asukoha muutumine sõltuvalt temperatuurist. Objekt on ergastatud 488 nm laseriga. SiV joone keskpunkt 83,15 K juures on 736,7 nm, mis on pandud nulliks ning on kujutatud joone asukoha muutust nullpunkti suhtes. Joone asukoha muutus on märgitud cm^{-1} , kuna pöördsentimeeter on energiaga proportsionaalne ühik, mis annab seose, et SiV joone asukoha liikumine negatiivsema poole tähendab ka joone energia vähenemist. Nanomeetri skaalas on muutus punasema ehk suurema lainepikkuse poole. aT^4 on klassikaline mudel joonisel toodud seose kirjeldamiseks, mis arvestab elektron-foonon interaktsioone ja võre kokkutõmbumist, aga parema lähenduse katsepunktidele saab kasutades sõltuvust $\Delta E = aT^2 + bT^4$, mis arvestab sidemete nõrgenemist ergastatud seisundis [26]. Mõõdetud spektrite põhjal võib teha järelduse, et mikroteemant_n1104 sobib optiliseks termomeetriaks ning et SiV tseenter üldiselt sobib, kuna selle foononvabal joonel on tugev sõltuvus temperatuurist, mis kehtib ka väiksemate osakeste puhul.



Joonis 19. Mikroteemant_n1104 SiV joone asukoha muutumine sõltuvalt temperatuurist. Ergastatud 488 nm laseriga.

Kokkuvõte

Käesolevas töös kavandati ja realiseeriti seade mikroobjektide luminesentskarakteriseerimiseks.

Ehitatud seadme abil uuriti rea dopeeritud teemantmaterjalide fotoluminesentsspektreid, et selgitada nende sobivust optiliseks termomeetriaks.

Töö originaalosana uuriti SiV tsentreid sisaldavate mikrokristallide 738 nm juures asuva fotoluminesentsi temperatuurisõltuvust, millest järeldati materjali sobivus optiliseks termomeetriaks.

Seade mikroobjektide luminesentskarakteriseerimiseks sai konstrueeritud ning selle kasutuskõlblikkust sai kontrollitud. Mõõdetud objektide spektrid tulid samasugused nagu oli täheldatud kirjanduses. Samuti sai mikrokristallide spekter mõõdetud meie poolt konstrueeritud seadmel ja Renishaw inVia mikro-spektromeetril, mille signaalid ühtisid. Nendest tulemustest järeldati, et konstrueeritud seade töötab nagu ette nähtud ning selle kasutamisest saadavad tulemused on korrektsed.

Ehitatud seadme abil uuriti teemantmaterjalide fotoluminesentsspektreid. Teemantmaterjalid sobivad optiliseks termomeetriaks, kui neil on vähemalt üks kitsas karakterne piik, mis on hästi eristatav ülejäänud signaalist. Uuritud teemantide seast oli see tingimus täidetud HPHT ning SiV tsentreid sisaldavate mikrokristallide objektidel. HPHT objektidel oli toatemperatuuril karakterne piik lainepikkusel 796nm, mis omistati niklit sisaldava tsentri(NE8) relakseerumisele ning mikrokristallide objektidel oli toatemperatuuril karakterne piik lainepikkusel 738 nm, mis omistati räni sisaldava tsentri(SiV) relakseerumisele. Kõik sobiva signaaliga objektid on sünteetilised ning kiirgavate tsentrite aatomid olid lisatud tegemise käigus.

Uuriti, kuidas SiV tsentreid sisaldavate mikrokristallide 738 nm peal asuva joone asukoht sõltub temperatuurist. Katsetest ning andmete põhjal tehtud graafikute pealt sai järeldada, et SiV tsentri asukoha sõltuvus temperatuurist on märgatav. Kasutades kirjandust leiti, et SiV joone asukoha temperatuurisõltuvust on võimalik kirjeldada funktsiooniga $\Delta E = aT^2 + bT^4$, mis sobis selle töö katsetes saadud tulemustega. Intensiivne karakterne piik ja tugev sõltuvus temperatuurist teevad uuritud mikroteemantidest hea kandidaadi optiliseks termomeetriaks.

Edasised uuringud

Edasiste uuringutega võiks jätkata püstitatud lõppeesmärgi poole, st valmistada toatemperatuuril töötav optiline sensor bioobjektide uuringuteks. Sellejaoks, et teemantobjekt sobiks bioobjektidega kasutamiseks on vajalik, et mikrokristallide suurus oleks kõige rohkem 100nm. Selle eesmärgi poole juba püüeldakse koostöös Moskva Üldfüüsika Instituudiga. Eesmärk on mõõta SiV tsentreid sisaldavate nanokristallide spektrit, et näha kas ka seal tuleb piisavalt intensiivselt esile SiV 738 nm joon. Kuna ka NE8 tsentril on head optilise termomeetri omadused tuleks leida viis NE8 tsentreid sisaldavate nanokristallide valmistamiseks ja mõõtmiseks. Selleks tuleks siis kas sünteesida NE8 tsentreid sisaldavaid nanokristalle või jahvatada väikesteks tükkideks üks olemasolev NE8 tsentreid sisaldav suur teemant. Kui NE8 tsentreid sisaldavad nanoteemandid on olemas tuleks nende spekter mõõta ning näha kas NE8 intensiivne piik on olemas. SiV ja NE8 tsentrite puhul tuleks siis uuesti uurida joonte temperatuurisõltuvust, kuna see ei pruugi mahukristallil ja nanokristallil olla sama.

Summary

In this work we planned and designed a device for characterising the photoluminescence of microobjects.

Using this device we studied a lot of spectrums belonging to doped diamond materials in order to conclude their suitability for optical thermometry.

The novel part of this work was the study of microcrystals which contain SiV impurity centers. More specifically a study of the temperature dependence of the 738 nm line of these microcrystals was looked into.

The device used for the characterisation of the luminescence centers was constructed and it was put to the test. Spectra which were measured with our device matched those in the literature. Also the microcrystal spectrum was measured both on our device and a Renishaw inVia micro-spectrometer. Both devices detected a matching signal. By taking into account these results it was concluded that the device we constructed is working as expected and the results from it are correct.

By employing the use of our constructed device the photoluminescence spectra of diamond materials were examined. Out of all the diamonds we studied the HPHT and microcrystal diamonds had the necessary luminescence characteristics for optical thermometry. At room temperature the HPHT objects had a characteristic peak at 796 nm which was accredited to the nickel-nitrogen complex called NE8. The microcrystal diamonds had a room temperature peak of 738 nm which was accredited to the silicon-vacancy complex called SiV. The diamonds with suitable signals were synthetic and the atoms of the impurity centers were added during the synthesis.

As the novel part of this work the temperature dependence of the 738 nm SiV line position in diamond microcrystal was measured. In accordance with the tests and graphs made it was concluded that the SiV 738 nm line position is strongly dependent on temperature. From the literature it was found that the shift of the position of an impurity center's line can be described with the function $\Delta E = aT^2 + bT^4$. This function fit well with the results of our experiment. With all that we had found we reached the conclusion that the SiV containing microcrystals are a good candidate for use in optical thermometry.

Tänuavaldused

Eelkõige tahaksin tänada oma juhendajaid, Laurits Puusti, Ilmo Sildost ning Valter Kiisk'i, kes olid mulle igal sammul toeks. Samuti sooviksin tänada Moskva Üldfüüsika Instituudi professorit Igor Vlasovit tänu kellele said kaks objekti valmistatud ja töödeldud.

Viited

- [1] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, J. M. Baker, M. Newton ja O. Yuryeva, „Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe–Ni–C system,“ *Diamond and Related Materials* 12, p. 2147–2168, 2003.
- [2] E. Homeyer, S. Pailhès, R. Debord, V. Jary, C. Dujardin ja G. Ledoux, „Diamond contact-less micrometric temperature sensors,“ *Applied Physics Letters* 106, pp. 1-4, 2015.
- [3] F. Vetrone ja D. Jaque, „Luminescence nanothermometry,“ *Nanoscale*, p. 4301–4326, 2012.
- [4] X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis ja R. J. Meier, „Luminescent probes and sensors for temperature,“ *Chem Soc Rev* 42, pp. 7834-7869, 2013.
- [5] I. Sildos, A. Loot, V. Kiisk, L. Puust, V. Hizhnyakov, A. Yelisseyev, A. Osvet ja I. Vlasov, „Spectroscopic study of NE8 defect in synthetic diamond for optical thermometry,“ *Diamond & Related Materials* 76, p. 27–30, 2017.
- [6] C. T. Nguyen, R. E. Evans, A. Sipahigil, M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, V. N. Agafonov, V. A. Davydov, L. F. Kulikova, F. Jelezko ja M. D. Lukin, „All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond,“ *arXiv:1708.05419v1 [quant-ph]*, 2017.
- [7] Y. T. Hui, C.-L. Cheng ja H.-C. Chang, „Nanodiamonds for optical bioimaging,“ *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, pp. 1-11, 2010.
- [8] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer ja A. Zaitsev, „Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks,“ *New Journal of Physics* 13, pp. 1-27, 2011.
- [9] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva ja B. N. Feigelson, „A study of ^{13}C hyperfine structure in the EPR of nickel–

- nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties," *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, p. 7357–7376, 1999.
- [10] J. P. Goss, R. Jones ja S. J. Breuer, „The Twelve-Line 1.682 eV Luminescence Center in Diamond and the Vacancy-Silicon Complex," *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 77, pp. 3041-3044, 1996.
- [11] J. R. Rabeau, Y. L. Chin, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel ja J. Wrachtrup, „Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition," *APPLIED PHYSICS LETTERS* 86, pp. 1-3, 2005.
- [12] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko ja J. Wrachtrup, „Stable single-photon source in the near infrared," *New Journal of Physics* 6, pp. 1-7, 2004.
- [13] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck ja C. Becher, „Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium," *New Journal of Physics* 13, pp. 1-21, 2011.
- [14] A. Pille, S. Lange, K. Utt ja M. Eltermann, „Optimization of Immobilization of Nanodiamonds on Graphene," *IOP Conference series: Materials Science and Engineering*, Canterbury, 2015.
- [15] V. Kiisk, *Loengukonspekt kursusele "Spektroskoopia alused"*, 2017.
- [16] J. Freidrich ja D. Haarer, „Photochemical hole burning: a spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses," *Angewandte Chemie International Edition* 23, pp. 113-140, 1984.
- [17] B. Roschning ja N. Huber, „Scaling laws of nanoporous gold under uniaxial compression: Effects of structural disorder on the solid fraction, elastic Poisson's ratio, Young's modulus and yield strength," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 92, pp. 55-71, 2016.
- [18] I. Aharonovich, S. Casteletto, D. A. Simpson, C.-H. Su, A. D. Greentree ja S. Prawer, „Diamond based single-photon emitters," *Reports on progress in physics* 74, pp. 1-28, 2011.

- [19] Y. Guo, Y. Feng ja L. Zhang, „Revealing the growth mechanism of SiV centers in chemical vapor deposition of diamond,“ *Diamond and Related Materials* 61, pp. 91-96, 2016.
- [20] E. Wu, J. R. Rabeau, G. Roger, F. Treussart, H. Zeng, P. Grangier, S. Praver ja J.-F. Roch, „Room temperature triggered single-photon source in the near infrared,“ *arXiv:0708.1878v2 [quant-ph]*, 2007.
- [21] S. Häußler, G. Thiering, A. Dietrich, N. Waasem, T. Teraji, J. Isoya, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko, A. Gali ja A. Kubanek, „Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV– and GeV– color center in diamond,“ *New Journal of Physics* 19, pp. 1-9, 2017.
- [22] G. D. Marshall, T. Gaebel, J. C. F. Matthews, J. Enderlein ja J. L. O’Brien, „Coherence properties of a single dipole emitter in diamond,“ *New Journal of Physics* 13, pp. 1-11, 2011.
- [23] Y. Zhou, A. Rasmita, K. Li, Q. Xiong, I. Aharonovich ja W.-b. Gao, „Coherent control of a strongly driven silicon vacancy optical transition in diamond,“ *Nature communications* 8, pp. 1-7, 2017.
- [24] H. Sternschulte, K. Thonke ja R. Sauer, „1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films,“ *Physical review B* 50, pp. 14554-14560, 1994.
- [25] T. Feng ja B. D. Schwartz, „Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films,“ *Journal of Applied Physics* 73, pp. 1415-1425, 1993.
- [26] V. Hizhnyakov, H. Kaasik ja I. Sildos, „Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State,“ *Physica status solidi* 234, pp. 644-653, 2002.

Lisad

Lisa 1

Renishaw inVia mikro-spektromeetriga mõõdetud spektrid ning nendest saadud tulemused lähevad artiklina publitseerimiseks.

Material will be persented in:

XIII International conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies:

Science and Applications, August 6-12, 2018 , Suzdal, Russia

Room temperature optical thermometry based on the luminescence of the SiV defects in diamond

Caius Miller¹, Laurits Puust¹, Valter Kiisk¹, Evgeny Ekimov², Igor Vlasov³, Yurii Orlovskii^{1,3} and Ilmo Sildos^{1}*

¹Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi Str. 1, EE50411 Tartu, Estonia

²Institute for High Pressure Physics, RAS, Kaluzhskoe Road 14, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

³Prokhorov General Physics Institute, RAS, Vavilov Street 38, Moscow, 119991, Russia

Abstract. SiV-containing microcrystals of diamond are synthesised by using high-pressure high-temperature treatment of a mixture of pertinent organic-inorganic precursors. Photoluminescence of SiV defects were investigated with the aim to use the microcrystals for optical temperature sensing in near infrared at room temperature based on temperature-dependent shift of the 740 nm zero-phonon line of SiV photoemission.

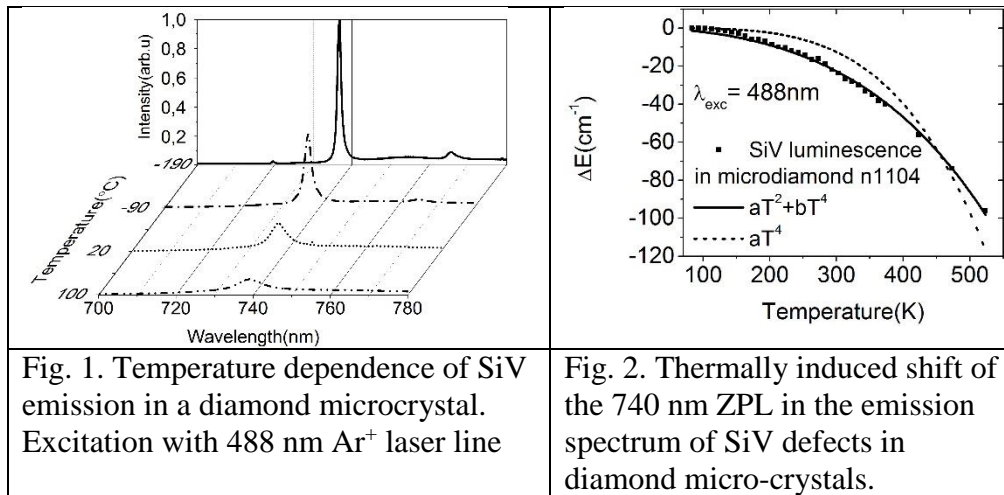
1 Introduction

Biomedical applications require nontoxic photoresistant optical markers absorbing and emitting in the NIR biological window of biotissues. Several impurities in diamond, such as SiV and NE8 defect centres with spectrally narrow zero-phonon lines (even at room temperature), satisfy these demands [1,2].

2 Experimental

Diamond microcrystals (typical size $\sim 1 \mu\text{m}$) containing SiV defects were synthesized from a mixture of adamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) and tetraphenylsilane ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Si}$) in a ratio of Si/C 0.28%. An apparatus of uniaxial compression and the high-pressure chamber of “Toroid-15” type were used for the synthesis [3]. The diamond sample was synthesized in titanium capsule at a pressure of about 9 GPa and a temperature of 1600 °C, the exposure time at the synthesis temperature was 10 seconds.

Under 488 nm laser excitation the SiV defects possessed an intense emission spectrum with a quite sharp zero-phonon line (ZPL) at 740 nm over a wide temperature range (Fig. 1). The spectral position of the ZPL shows a strong red-shift by increase of temperature (Fig. 2). Acceptable fitting could not be achieved by the conventional T^4 dependence but required additional T^2 term to take into account softening of bonds in the excited electronic state in accordance of a modified model of the ZPL of impurity centers in solids [4].



3 Concluding remarks

A narrow 740 nm ZPL and its strong position dependence on temperature are promising for a sensitive (~ 1 K) optical thermometry around RT. Preparation of SiV-containing nano-diamonds by using the above described HPHT technique is in progress. We further intend to test the thermosensing capabilities of the nanoparticles in aqueous media and implement imaging and thermometry with different cell cultures.

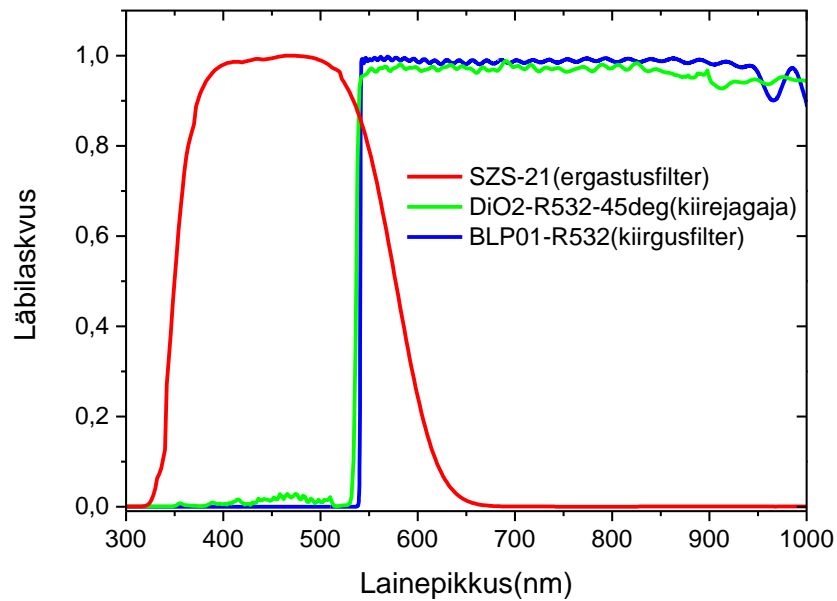
Acknowledgements: The research was supported by EU through the ERA.Net Rusplus project "88 DIABASE"

4 References

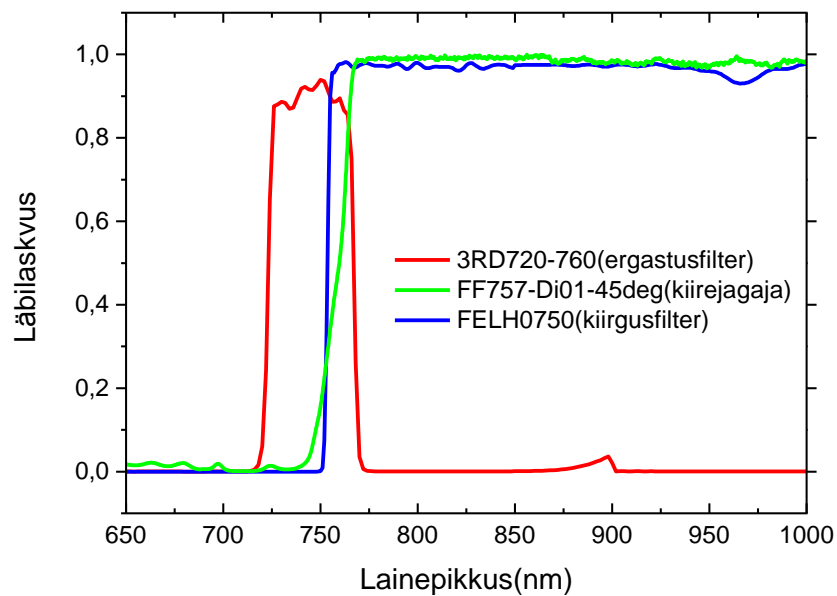
1. Ch.T. Nguyen, R.E. Evans, A. Sipahigil, M.K. Bhaskar, D.D. Sukachev, V.N. Agafonov, V.A. Davydov, L.F. Kulikova, F. Jelezko, M.D. Lukin, All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond, arXiv:1708.05419v1 [quant-ph] (17 Aug 2017)
2. Sildos, A. Loot, V. Kiisk, L. Puust, V. Hizhnyakov, A. Yelisseyev, A. Osvet, I. Vlasov, Spectroscopic study of NE8 defect in synthetic diamond for optical thermometry, *Diamond and Related Materials*, **76**, 27-30 (2017)
3. E.A. Ekimov, O.S. Kudryavtsev, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev, and I.I. Vlasov *ChemNanoMat* **4**, 269 (2018)
4. V. Hizhnyakov, Zero-phonon lines of systems with different dimensions and unconventional vibronic interactions, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 104011 (7pp) (2012)

Lisa 2

Meie konstrueeritud seadmes kasutatud filtrite ning kiirejagaja läbilaskvusspektrid.



Joonis 20. 532 nm laseriga kasutatud filtrite ja kiirejagaja läbilaskvusspektrid.



Joonis 21. 726 nm laseriga kasutatud filtrite ja kiirejagaja läbilaskvusspektrid.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Caius Miller,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“SiV ja NE8 lisandid teemantmaterjalides toatemperatuursete optiliste termosensoritena”,

mille juhendaja on Laurits Puust.

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **06.06.2018**